

Beispielsweise werden 4,0 ml (0,1 mol) HCN bei 5–10 °C in 30 ml Benzol gelöst. Man setzt 0,7 ml (0,005 mol) Triäthylamin zu, sättigt die Lösung mit  $H_2S$  in einer Bombe, 13–17 atm, und schüttelt 16 Std. bei 20 °C. Der Thioformamidgehalt der Lösung wurde nach Entfernung des Benzols UVspektroskopisch bestimmt [ $\lambda_{\text{max}}$  (CH<sub>3</sub>OH) = 263 nm ( $\epsilon$  = 12500)]. Wir erhielten beim obigen Beispiel 50% Ausbeute; mit 0,1 mol Triäthylamin steigt sie auf 70%.

Beim einstündigen Rückflußkochen der benzolischen Lösung mit 10 ml (0,12 mol) Chloraceton (nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch teilweises Verdampfen im Vakuum) entsteht 4-Methylthiazol in 53-proz. Ausbeute.

Thioformamid kann bei der Reaktion von 0,1 mol Cyanwasserstoff und überschüssigem Schwefelwasserstoff in Gegenwart von 0,1 mol Ammoniak in Methanol mit 40% Ausbeute isoliert und mit 85% Ausbeute in 4-Methylthiazol überführt werden.

Eingegangen am 28. Februar 1969 [Z 951]

[\*] Dr. R. Tull und Dr. L. M. Weinstock  
Merck Sharp & Dohme Research Laboratories  
Rahway, N.J. 07065 (USA)

[1] R. Willstätter u. T. Wirth, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1908 (1909).

[2] Zusammenfassung: E. E. Reid: Organic Chemistry of Bivalent Sulfur. Chemical Publishing Co., New York 1962, Bd. 4, S. 45.

[3] A. R. Todd, F. Bergel, Karimullah u. R. Keller, J. chem. Soc. (London) 1937, 361.

[4] Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1952, 4. Aufl., Bd. VIII, S. 477.

[5] O. Wallach, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 902 (1874); G. Hellsing, ibid. 36, 3546 (1903).

[6] Aus KCN und  $H_2S$  entsteht in wäßriger Lösung 5-Aminothiazol-2-thiocarbonäureamid [5] (Chrysean). Wir konnten den Strukturvorschlag NMR-spektroskopisch bestätigen.

die 6-Stellung einnimmt – vor allem darauf zurückgeführt, daß die positive Ladung in den beiden wichtigsten Grenzformen an tertiären C-Atomen lokalisiert ist, während ein Indeniumion an den entsprechenden Stellen sekundäre C-Atome aufweist. Darüberhinaus können die Substituenten positive Ladungsanteile übernehmen.

Der Komplex (2) ist äußerst beständig und zeigt interessante Eigenschaften als Friedel-Crafts-Katalysator. Wir haben die Umalkylierung und die Isopropylierung in Gegenwart von  $AlCl_3/HCl$  sowie von (2) bei 25 °C untersucht. Für die Umalkylierung wurde 99-proz. 1,2,4-Triisopropylbenzol verwendet, das mit Benzol (Molverhältnis 1:2) hauptsächlich zu Cumol, m- und p-Diisopropylbenzol sowie 1,3,5-Triisopropylbenzol disproportioniert. Die Konzentration an freiem und in (2) enthaltenem  $AlCl_3$  betrug 0,75 %. Der Komplex (2) zeigte im Gegensatz zu  $AlCl_3/HCl$ , die das 1,2,4-Triisopropylbenzol schon nach einer Stunde zum Verschwinden brachten, praktisch keine Umalkylierungseigenschaften.

Tabelle 1. Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Isopropylierung.

	1	2		3	4
Aromat	Toluol 325 g	Toluol 325 g		Cumol 239 g	Cumol 239 g
Katalysator	$AlCl_3$ (2)			$AlCl_3$ (2)	
[a]	2,4 g	6,6 g		1,8 g	4,85 g
Propen (l/h)	14	14		11	11
n [b]	0,28	0,27		1,28	1,26
Zusammensetzung des Propylierungsgemisches (%)					
Propen	0,52	0,59	Propen	0,41	0,57
?	0,08	0,11	2-Methylpentan	—	0,20
Toluol	65,99	67,63	Benzol	1,02	—
	0,72	0,68	Cumol	64,92	73,12
	10,94	4,82		14,78	5,58
	10,50	7,75		14,02	9,18
	5,10	10,69		0,24	2,82
	Spur	0,79		4,66	2,43
	3,81	2,47		0,25	3,39
	1,34	2,24		—	2,71
	0,97	0,70			
?	—	0,22			
	—	0,75			
	—	0,56			

der Cymolfraktion	Isomerenverteilung %		der Diisopropylbenzolfraktion	
	o-	m-		
o-	19,22	45,96	o-	0,82
m-	41,22	20,72	m-	50,89
p-	39,56	33,32	p-	48,27
p/m	0,96	1,61	p/m	0,95
				1,64

[a] Das entspricht 0,75 %  $AlCl_3$ , bezogen auf den Aromaten.

[b] n = Propylierungsgrad = Isopropylgruppen/Benzolkerne.

Bei der Isopropylierung von Toluol und Cumol unter Normalbedingungen (Tabelle 1) unterscheidet sich die Isomerenverteilung des Hauptproduktes bei den beiden Katalysatorsystemen sehr stark. Bei den Versuchen 1 und 3 sowie 2 und 4 stimmen dagegen die *para*-:*meta*-Verhältnisse sehr gut überein.

Bemerkenswert ist ferner, daß wir bei Propylierungsgraden von 0,27 bzw. 1,26 mit keinem anderen Katalysatorsystem wesentlich höhere *p*-Diisopropylbenzol- bzw. *o*-Cymol-Werte erhalten konnten. Die Ergebnisse zeigen, daß (2) aufgrund seiner geringeren Acidität ein schwächerer Isomerisierungs-Katalysator als  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}$  ist.

### *1,1,3-Trimethylisopropylindenium-tetrachloroaluminat (2)*

In 215 Gew.-Teile eines technischen Aromatengemisches (Benzol 8, Cumol 78, *m*-Diisopropylbenzol 8, *p*-Diisopropylbenzol 4, Triisopropylbenzol 2 Gew.-%) leitet man bei 50 bis 70 °C in Gegenwart von 0,5 Gew.-Teilen  $\text{AlCl}_3$  8 Gew.-Teile Propen und 30 Volumteile HCl ein. 200 g der unteren Phase des Reaktionsgemisches werden mit Wasser zersetzt; aus dem organischen Anteil wird die unterhalb 240 °C siedende Fraktion abdestilliert. Der Rückstand wird auf 0 °C abgekühlt, die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und in 120 g Methanol in der Wärme gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich 52 g (1) vom  $F_p = 50\text{--}51^\circ\text{C}$  ab. ~ 60 g (0,3 mol) (1) werden in 250 g Hexan gelöst. Man leitet etwa 151 HCl/Std. ein und gibt unter starkem Rühren innerhalb von 75 min langsam 40 g (0,3 mol) sublimiertes  $\text{AlCl}_3$  zu. Das Reaktionsgemisch wird durch Kühlung bei 35–40 °C gehalten. Nach der Reaktion kristallisieren 109 g (88%) dunkelgelbes (2) vom  $F_p = 78\text{--}80^\circ\text{C}$  aus.

Eingegangen am 2. Januar und 3. Februar 1969 [Z 953]

[\*] Dr. M. Strohmeyer, Dr. K. H. Hiller und Dr. K. Witte  
Badische Anilin- und Soda-Fabrik  
67 Ludwigshafen

[1] M. Strohmeyer, K. H. Hiller u. H. Scholz, Dt. Pat.-Anm.  
B 89216 IV/b/12 o (1966), BASF.

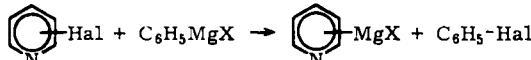
[2] W. Huber, persönliche Mitteilung.

### Neue Methode zur Darstellung von Organo-magnesium-Verbindungen des Pyridins<sup>[1]</sup>

Von H. H. Paradies und M. Görbing [\*]

Pyridylmagnesiumverbindungen werden in bekannter Weise unter gleichzeitiger Zugabe von Äthylbromid und Halogenpyridin zu Magnesium dargestellt<sup>[2]</sup>; sie reagieren analog wie Grignard-Verbindungen<sup>[3,4]</sup>.

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus und der Struktur<sup>[5]</sup> dieser Verbindungsklasse setzten wir Halogenderivate des Pyridins mit Phenylmagnesiumbromid oder -jodid in wasserfreien polaren Lösungsmitteln um.



Es läuft weder bei 2-Brompyridin ein normaler Additions-Eliminierungs-Mechanismus<sup>[6,7]</sup> ab, noch im Falle 3-Halogenpyridin ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus<sup>[7,8]</sup>. Gaschromatographisch wurden nach Hydrolyse der in hohen Ausbeuten entstehenden Pyridylmagnesium-bromide bzw. -jodide weder 2-Phenylpyridin noch 3- oder 4-Phenylpyridin gefunden. Entscheidend für den Reaktionsablauf des neuen Darstellungsverfahrens ist, daß die Produkte unlöslich in den organischen Solventien anfallen.

### Typische Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-Pyridylmagnesiumbromid:

2 mmol 3-Chlorpyridin werden in 30 ml wasserfreiem Äther (THF) unter nachgereinigtem  $\text{N}_2$  gelöst. Innerhalb von 10 min läßt man eine ätherische (oder THF-) Lösung von 10 ml

Phenylmagnesiumbromid (40-proz.) zutropfen. Die Reaktion setzt sofort ein und ist nach 15 min beendet. Das feinkristalline Produkt wird auf einer Glasfritte (1 G 2) gesammelt, im  $\text{N}_2$ -Strom über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und unter  $\text{N}_2$  aufbewahrt. Entsprechende Reaktionen mit Phenylmagnesiumjodid geben nicht so gute Ausbeuten:

Hal-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N	Ausbeute (%) [9]		Lösungsmittel
	X = Br	J	
2-Cl-	85	60	Äther
3-Cl-	80	60	Äther
4-Cl-	63	40	THF
2-Br-	90	60	THF THF, Äther
3-Br-	95	60	THF THF, Äther
4-Br-	70	31	THF

Die weißen, kristallinen Pyridylmagnesium-bromide und -jodide sind geruchlos im Gegensatz zu den nach<sup>[3]</sup> dargestellten Produkten. Sie schmelzen bis 350 °C nicht und sind in wasserfreien Lösungsmitteln unlöslich. Mit Benzaldehyd setzen sie sich um zu den entsprechenden sekundären Alkoholen, die durch ihren Schmelzpunkt charakterisiert wurden. Die d-Werte aus Guinier-Aufnahmen sowie die Analysenergebnisse zeigen eindeutig, daß die nach dem Verfahren von Proost und Wibaut<sup>[4]</sup> und nach dem hier beschriebenen Verfahren dargestellten Verbindungen identisch sind.

Eingegangen am 8. Januar 1969 [Z 955]

[\*] Dr. H. H. Paradies [\*\*]

Biochemisches Laboratorium des Institutes für Humangenetik der Universität Münster  
Maren Görbing  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Gievenbecker Weg 9

[\*\*] Neue Adresse: Medical Research Council

Laboratory of Molecular Biology  
Hills Road  
Cambridge (England)

[1] 1. Mitteilung über Organomagnesium-Verbindungen des Pyridins.

[2] S. A. Harris, Iowa State Coll. J. Sci. 6, 425 (1932); Chem. Abstr. 27, 279 (1933).

[3] J. Overhoff u. W. Proost, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57, 7 (1938).

[4] W. Proost u. J. P. Wibaut, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 971 (1940).

[5] Zur Röntgenstrukturanalyse werden Einkristalle gezüchtet.

[6] Th. Kauffmann, Angew. Chem. 77, 557 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 543 (1965).

[7] Th. Kauffmann, A. Risberg, J. Schulz u. R. Weber, Tetrahedron Letters 1964, 3563.

[8] R. Huisgen u. J. Sauer, Angew. Chem. 72, 91 (1960).

[9] Zur Bestimmung der Ausbeute s. A. F. Clifford u. R. R. Olson, Analytic. Chem. 33, 544 (1960).

### Untersuchung der Superadditivität beim photographischen Entwicklungsprozeß mit Hilfe von Strom-Spannungs-Kurven an der Silberelektrode

Von M. Brezina, W. Jaenicke und H. Raithel [\*]

Mischungen bestimmter Entwicklersubstanzen bewirken höhere Entwicklungsgeschwindigkeit als die reinen Komponenten (bezogen auf gleiche Gesamtzahl). Dieses als Superadditivität bezeichnete Phänomen wurde bisher anhand von Messungen des Zeitverlaufs der photographischen Schwärzung untersucht; eine vollkommene Erklärung steht noch aus.

Da der Effekt auch bei physikalischer Entwicklung von Silberkeimen auftritt, für die die Elektrodentheorie der photographischen Entwicklung gesichert ist<sup>[1]</sup>, sollte er auch mit elektrochemischen Methoden zu untersuchen sein. Wir haben die Systeme Hydrochinon / 1-Phenyl-3-pyrazolidon (Phen-